

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-119383

(43)Date of publication of application : 25.04.2000

(51)Int.Cl.

C08G 63/85

(21)Application number : 10-288364

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 09.10.1998

(72)Inventor : NAKAJIMA TAKAHIRO

ASAI HARUO

GYOBU SHOICHI

TAGUCHI SUKEAKI

(54) POLYESTER POLYMERIZATION CATALYST, PRODUCTION OF POLYESTER AND POLYESTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject catalyst that has the catalytic activity comparable to that of an antimony compound and can produce polyesters useful for producing fibers, films and the like without occurrence of blackening and formation of foreign substance by using titanium dioxide of an average primary particle size smaller than a prescribed one.

SOLUTION: The objective titanium dioxide has an average primary particle size of ≤ 100 nm, or a specific surface area of ≥ 10 m²/g. In preferred embodiments, this polyester polymerization catalyst is used to produce polyesters, for example, poly(ethylene terephthalate), poly(ethylene 2,6- naphthalate) or the like and the amount of the catalytic titanium dioxide to be added is 10-1,000 ppm based on the produced polyester.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the polyester polymerization catalyst of a titanium dioxide, the first [an average of] particle diameter of a titanium dioxide Polyester polymerization catalyst characterized by being 100nm or less.

[Claim 2] The polyester polymerization catalyst characterized by the specific surface area of a titanium dioxide being more than 10m²/g in the polyester polymerization catalyst of a titanium dioxide.

[Claim 3] The manufacture approach of the polyester characterized by using the polyester polymerization catalyst of claim 1 in the polymerization of polyester.

[Claim 4] The manufacture approach of the polyester characterized by using the polyester polymerization catalyst of claim 2 in the polymerization of polyester.

[Claim 5] The first [an average of] particle diameter Polyester characterized by containing a titanium dioxide 100nm or less.

[Claim 6] It is ** polyester as the description about specific surface area containing the titanium dioxide more than 10m²/g.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The first [an average of] particle diameter in more detail this invention about the polymerization catalyst of polyester, the manufacture approach of polyester, and polyester, without using an antimony compound The manufacture approach of the polyester using the polyester polymerization catalyst and this catalyst which are a titanium dioxide more than 10m²/g, and the first [an average of] particle diameter 100nm or less or specific surface area is related with the polyester containing the titanium dioxide more than 10m²/g. [100nm or less or specific surface area]

[0002]

[Description of the Prior Art] Polyester, especially polyethylene terephthalate (it abbreviates to PET hereafter) are excellent in a mechanical property and chemical property, and the application to moldings, such as the various films and sheets the fiber for the application for garments to versatility, for example, an object, and industrial materials, the object for a package, for magnetic tapes, etc., a bottle, and engineering plastics, is made.

[0003] PET It is obtained by manufacturing screw (2-hydroxyethyl) terephthalate and carrying out [industrially,] the polymerization of this using a catalyst under an elevated temperature and a vacuum by esterification or the ester interchange of a terephthalic acid or dimethyl terephthalate, and ethylene glycol. As a catalyst used at the time of a polymerization, the antimony trioxide is used widely, although an antimony trioxide is cheap and it is a catalyst with the outstanding catalytic activity, since metal antimony deposits at the time of a polymerization — PET black — finishing — it has the trouble that a foreign matter is generated. Moreover, the problem over the safety of antimony is pointed out from the environmental side recently. Polyester which does not contain antimony is desired by such circumstances.

[0004] as a polymerization catalyst — an antimony trioxide — using — and — the black of PET — finishing — the attempt which controls generating of a foreign matter is performed. For example, patent 2666502nd In a number, it is using the compound of an antimony trioxide, a bismuth, and a selenium as a polymerization catalyst, and is PET. Generation of an inner black foreign matter is controlled. Moreover, in JP,9-291141,A, if the antimony trioxide which contains the oxide of sodium and iron as a polymerization catalyst is used, it is said that a deposit of metal antimony is controlled. However, in these polymerization catalysts, the purpose of the polyester which does not contain antimony after all cannot be attained.

[0005] The attempt which, on the other hand, uses the titanium dioxide usually used as a flatting, white pigments, etc. of the polyester for fiber as a polycondensation catalyst is well-known. For example, as a polycondensation catalyst, activity of a titanium dioxide is low, and when a polymerization is performed using this, it requires remarkable long duration and is not fit for practical use according to the Germany patent No. 947517. Contrary to this, by U.S. Pat. No. 2906737 and JP,50-156595,A, if the titanium dioxide used as a flatting or a pigment is used, even if it will not add a catalyst, it is stated that polyester is obtained. However, when the writers of this invention tried the polymerization on these conditions, even if it performed the long duration polymerization, a degree of polymerization hardly rose, but it became clear that the approach using the above-mentioned titanium dioxide as a catalyst was not fit for practical use.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is except an antimony compound and offers the polyester manufactured by the manufacture approach of the new polyester polymerization catalyst which has the catalytic activity which is equal to an antimony compound, and the polyester using this polymerization catalyst, and this approach.

[0007]

[Means for Solving the Problem] As a result of the writers of this invention repeating examination wholeheartedly aiming at solution of the above-mentioned technical problem, as a polycondensation catalyst of polyester, activity of the titanium dioxide was usually low but, and when the titanium dioxide was ultrafine-particle-ized, it found out having activity sufficient as a polycondensation catalyst.

[0008] That is, for this invention, the first [an average of] particle diameter is 100nm. It is the polyester polymerization catalyst which are the following titanium dioxides, and is the polyester polymerization catalyst whose specific surface area is a titanium dioxide more than 10m²/g. Moreover, this invention is faced carrying out the polymerization of the polyester, and the first [an average of] particle diameter It is the manufacture approach of the polyester characterized by using the polyester polymerization catalyst which is a titanium dioxide 100nm or less,

and is the manufacture approach of the polyester characterized by using the polyester polymerization catalyst whose specific surface area is a titanium dioxide more than 10m²/g. Moreover, the first [an average of] particle diameter this invention It is polyester characterized by containing a titanium dioxide 100nm or less, and is ** polyester as the description about specific surface area containing the titanium dioxide more than 10m²/g.

[0009]

[Embodiment of the Invention] The polymerization catalyst of this invention is an ultrafine particle-like titanium dioxide, and the first [an average of] particle diameter in detail 100nm or less or specific surface area is the titanium dioxide of the shape of an ultrafine particle which is more than 10m²/g. Preferably, the first [an average of] particle diameter is [50nm or less or specific surface area] a titanium dioxide more than 20m²/g.

[0010] The first [an average of] particle diameter of a titanium dioxide It does not have activity sufficient as a polymerization catalyst as it is 100nm or more and specific surface area is below 10m²/g. The first [an average of] particle diameter of a titanium dioxide If specific surface area is more than 10m²/g even if it is 100nm or more, it has activity sufficient as a polymerization catalyst. Moreover, catalytic activity tends to become high like the thing which has the first [an average of] small particle diameter of a titanium dioxide, or what has a large specific surface area. Especially the titanium dioxide whose first [an average of] particle diameter is 50nm or less and whose specific surface area is more than 20m²/g is desirable, and it has activity sufficient as a polymerization catalyst of polyester, and has the catalytic activity which is equal to the antimony trioxide of tales doses.

[0011] the polyester with which the addition of the ultrafine particle of the titanium dioxide in this invention is obtained — receiving — 1-2000 ppm it is — desirable — 10-1000 ppm it is . An addition is 1 ppm. Sufficient catalyst ability will not be able to be demonstrated with it being the following, but a polymerization will take long duration. An addition is 2000 ppm. Although polymerization time amount is considerably shortened as it is above, the color tone of the polyester which carried out the polymerization worsens, and thermal stability also worsens further. Therefore, this polyester will have the fault which lifting—comes to be easy of a pyrolysis at the time of shaping etc.

[0012] Manufacture of the ultrafine particle of the titanium dioxide used by this invention can be performed by the following approaches. The first [an average of] particle diameter usually used as a flattening, white pigments, etc. of the polyester for fiber a one-eyed approach It is an approach by carrying out ultrafine grinding processing of the titanium dioxide 100nm or more. Adding carrying out mealing mechanically and a supersonic wave as an approach of ultrafine grinding etc. is mentioned. The second is the approach of building the ultrafine particle of a titanium dioxide by the gaseous-phase method by using titanium or a titanium compound, and oxygen as a raw material. As the other approaches, there are some approaches, such as hydrolysis of a titanium alkoxide, a sol-gel method, an electron beam evaporation method, and the laser ablation method. The desirable manufacture approaches are the viewpoint of low coherent ones and purity to ultrafine grinding processing, and a gaseous-phase method.

[0013] Manufacture of the polyester by this invention can be conventionally performed by the well-known approach. For example, after performing the ester exchange reaction of the alkyl ester of terephthalic acids, such as the approach of carrying out a polymerization, or dimethyl terephthalate, and ethylene glycol after esterification with a terephthalic acid and ethylene glycol, it can carry out by any approach of the approach of carrying out a polymerization. Moreover, the equipment of a polymerization may be a batch process or may be continuous system.

[0014] The catalyst of this invention has catalytic activity not only in a polymerization reaction but in an ester exchange reaction. Although the ester exchange reaction of the alkyl ester of terephthalic acids, such as dimethyl terephthalate, and ethylene glycol is usually performed under existence of ester interchange catalysts, such as manganese or zinc, the catalyst of this invention can also be used for it instead of these catalysts.

[0015] Although the addition stage of the polymerization catalyst of this invention has desirable initiation before of a polymerization reaction, it can also be added to the system of reaction in the phase of the arbitration in the middle of a reaction before initiation of an esterification reaction or an ester exchange reaction.

[0016] The addition approach of the polymerization catalyst of this invention may be powdered, may have the shape of a slurry of solvents, such as ethylene glycol, and is not limited especially. The polymerization catalyst of this invention may make other polymerization catalysts, such as an antimony compound, live together, and may be used.

[0017] The polyester told to this invention means the thing which consists of the thing which consists of a kind chosen from the multiple-valued carboxylic acids containing dicarboxylic acid, and these ester plasticity derivatives or two sorts or more, a kind chosen from the polyhydric alcohol containing a glycol, or two sorts or more or hydroxycarboxylic acid, and these ester plasticity derivatives, or the thing which consists of cyclic ester.

[0018] As dicarboxylic acid, oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, a pimelic acid, a suberic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, Deccan dicarboxylic acid, Dodecane dicarboxylic acid, tetradecane dicarboxylic acid, hexadecane dicarboxylic acid, 1, 3-cyclobutane dicarboxylic acid, 1, 3-cyclopentane dicarboxylic acid, 1, 2-cyclohexane dicarboxylic acid, 1, 3-cyclohexane dicarboxylic acid, 1, 4-cyclohexane dicarboxylic acid, 2, 5-norbornane dicarboxylic acid, The saturation aliphatic series dicarboxylic acid illustrated by dimer acid etc. or these ester plasticity derivatives, The partial saturation aliphatic series dicarboxylic acid illustrated by a fumaric acid, a maleic acid, the itaconic acid, etc. or these ester plasticity derivatives, An orthochromatic phthalic acid, isophthalic acid, a terephthalic acid, 5-(alkali metal) sulfoisophtharate, A JIFENIN acid, 1, 3-naphthalene dicarboxylic acid, 1, 4-naphthalene dicarboxylic acid, 1, 5-naphthalene dicarboxylic acid, 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, 2, 7-naphthalene dicarboxylic acid, 4, and 4'-biphenyl dicarboxylic acid, - biphenyl sulfone dicarboxylic acid, and 4 and 4'-4, 4'-biphenyl ether dicarboxylic acid, 1, 2-screw (phenoxy) ethane - p and p'-dicarboxylic acid, a PAMOIN acid, The aromatic series dicarboxylic acid illustrated by anthracene dicarboxylic acid etc. or these ester plasticity derivatives are mentioned, and a terephthalic acid and isophthalic acid are desirable among these dicarboxylic acid.

[0019] As multiple-valued carboxylic acids other than these dicarboxylic acid, ethane tricarboxylic acid, propane tricarboxylic acid, butane tetracarboxylic acid, pyromellitic acid, trimellitic acid, trimesic acid, 3 and 4, 3', 4'-biphenyl tetracarboxylic acid, these ester plasticity derivatives, etc. are mentioned.

[0020] As a glycol, ethylene glycol, 1, 2-propylene glycol, 1, 3-propylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, 1, 2-butylene glycol, 1, 3-butylene glycol, 2, 3-butylene glycol, 1, 4-butylene glycol, 1, 5-pentanediol, neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, 1, 2-cyclohexane diol, 1, 3-cyclohexane diol, 1, 4-cyclohexane diol, 1, 2-cyclohexane dimethanol, 1, 3-cyclohexane dimethanol, 1, 4-cyclohexane dimethanol, 1, 4-cyclohexane JIETA Norian, 1, 10-deca methylene glycol, 1, 12-dodecane diol, a polyethylene glycol, the poly trimethylene glycol, The aliphatic series glycol illustrated by the polytetramethylene glycol etc., A hydroquinone, 4, and 4'-dihydroxy bisphenol, 1, 4-screw (beta-hydroxy ethoxy) benzene, 1, 4-screw (beta-hydroxy ethoxy phenyl) sulfone, the screw (p-hydroxyphenyl) ether, A screw (p-hydroxyphenyl) sulfone, screw (p-hydroxyphenyl) methane, 1, 2-screw (p-hydroxyphenyl) ethane, and bisphenol A The aromatic series glycol illustrated by the glycol which ethylene oxide added to Bisphenol C, 2, 5-naphthalene diols, and these glycols is mentioned, and ethylene glycol and 1, and 4-butylene glycol is desirable among these glycols.

[0021] As polyhydric alcohol other than these glycols, trimethylolmethane, trimethylolethane, trimethylol propane, pentaerythritol, glycerol, hexane triol, etc. are mentioned.

[0022] As hydroxycarboxylic acid, a lactic acid, a citric acid, a malic acid, a tartaric acid, hydroxyacetic acid, 3-hydroxybutyric acid, para hydroxybenzoic acid, p-(2-hydroxy ethoxy) benzoic acid, 4-hydroxy cyclohexane carboxylic acid, or these ester plasticity derivatives are mentioned.

[0023] As cyclic ester, epsilon-caprolactone, beta propiolactone, beta-methyl-beta-PIROPIO lactone, delta-valerolactone, glycolide, a lactide, etc. are mentioned.

[0024] As an ester plasticity derivative of a multiple-valued carboxylic acid or hydroxycarboxylic acid, these alkyl ester, acid chloride, an acid anhydride, etc. are mentioned.

[0025] The main polyester of the polyester of this invention with which a unit consists of alkylene terephthalate repeatedly is desirable. As for the main polyester which is said here and with which a unit consists of alkylene terephthalate repeatedly, a terephthalic acid or its ester plasticity derivative, and a main glycol component consist [a main acid component] of alkylene glycol. The alkylene glycol said here may include a substituent and alicycle structure in the chain.

[0026] As an acid component, oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, A pimelic acid, a suberic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, Deccan dicarboxylic acid, Dodecane dicarboxylic acid, tetradecane dicarboxylic acid, hexadecane dicarboxylic acid, 1, 3-cyclobutane dicarboxylic acid, 1, 3-cyclopentane dicarboxylic acid, 1, 2-cyclohexane dicarboxylic acid, 1, 3-cyclohexane dicarboxylic acid, 1, 4-cyclohexane dicarboxylic acid, 2, 5-norbornane dicarboxylic acid, The saturation aliphatic series dicarboxylic acid illustrated by dimer acid etc. or these ester plasticity derivatives, The partial saturation aliphatic series dicarboxylic acid illustrated by a fumaric acid, a maleic acid, the itaconic acid, etc. or these ester plasticity derivatives, An orthochromatic phthalic acid, isophthalic acid, 5-(alkali metal) sulfoisophtharate, A JIFENIN acid, 1, 3-naphthalene dicarboxylic acid, 1, 4-naphthalene dicarboxylic acid, 1, 5-naphthalene dicarboxylic acid, 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, 2, 7-naphthalene dicarboxylic acid, 4, and 4'-biphenyl dicarboxylic acid, - biphenyl sulfone dicarboxylic acid, and 4 and 4', 4'-biphenyl ether dicarboxylic acid, 1, 2-screw (phenoxy) ethane - p and p'-dicarboxylic acid, a PAMOIN acid, The aromatic series dicarboxylic acid illustrated by anthracene dicarboxylic acid etc. or these ester plasticity derivatives, Ethane tricarboxylic acid, propane tricarboxylic acid, butane tetracarboxylic acid, Things can be carried out including pyromellitic acid, trimellitic acid, trimesic acid, 3 and 4, 3', the multiple-valued carboxylic acids illustrated by 4'-biphenyl tetracarboxylic acid etc., these ester plasticity derivatives, etc. as a copolymerization component. Moreover, the hydroxycarboxylic acid illustrated by a lactic acid, a citric acid, a malic acid, a tartaric acid, hydroxyacetic acid, 3-hydroxybutyric acid, para hydroxybenzoic acid, p-(2-hydroxy ethoxy) benzoic acid, 4-hydroxy cyclohexane carboxylic acid, etc. or its ester plasticity derivative can also be included. Moreover, the cyclic ester illustrated by epsilon-caprolactone, beta propiolactone, beta-methyl-beta-PIROPIO lactone, delta-valerolactone, glycolide, the lactide, etc. can also be included.

[0027] As alkylene glycol of a main glycol component 1, 2-propylene glycol, 1, 3-propylene glycol, triethylene glycol, 1, 2-butylene glycol, 1, 3-butylene glycol, 2, 3-butylene glycol, 1, 4-butylene glycol, 1, 5-pentanediol, neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, 1, 2-cyclohexane diol, 1, 3-cyclohexane diol, 1, 4-cyclohexane diol, 1, 2-cyclohexane dimethanol, 1, 3-cyclohexane dimethanol, 1, 4-cyclohexane dimethanol, 1, 4-cyclohexane JIETA Norian, 1, 10-deca methylene glycol, 1, 12-dodecane diol, etc. are raised. These may use two or more sorts for coincidence. Moreover, a diethylene glycol, a polyethylene glycol, the poly trimethylene glycol, The aliphatic series glycol illustrated by the polytetramethylene glycol etc., A hydroquinone, 4, and 4'-dihydroxy bisphenol, 1, 4-screw (beta-hydroxy ethoxy) benzene, 1, 4-screw (beta-hydroxy ethoxy phenyl) sulfone, the screw (p-hydroxyphenyl) ether, A screw (p-hydroxyphenyl) sulfone, screw (p-hydroxyphenyl) methane, 1, 2-screw (p-hydroxyphenyl) ethane, and bisphenol A Bisphenol C, 2, 5-naphthalene diol, the glycol that ethylene oxide added to these glycols, The polyhydric alcohol illustrated by the aromatic series glycol illustrated by ****, trimethylolmethane, trimethylolethane, trimethylol propane, pentaerythritol, glycerol, hexane triol, etc. can be included.

[0028] Especially as polyester of this invention, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polypropylene terephthalate, Pori (1, 4-cyclohexane dimethylene terephthalate), polyethylenenaphthalate, polybutylene naphthalate, and these copolymers are desirable, and polyethylene terephthalate is [among these] still more desirable.

[0029] In the polyester of this invention, the polymer of other arbitration, a stabilizer and an antioxidant, an antielectric agent, a dye affinity amelioration agent, a color, a pigment, a flattening agent, a fluorescent brightener, and other additives may contain.

[0030] Although the polymerization catalyst used by this invention is a titanium dioxide, it has activity sufficient as a polymerization catalyst of polyester. Although the cause of having activity sufficient as a polymerization catalyst when a titanium dioxide is ultrafine-particle-ized although activity of a titanium dioxide is usually low as a polymerization catalyst of polyester is not certain, it is imagined to be a thing based on the surface area of a titanium dioxide having increased by ultrafine-particle-izing, and the active site having increased.

[0031] (Definition of particle size and specific surface area) The first [an average of] particle diameter of the titanium dioxide said by this invention is the value underwater measured using the laser particle-size-distribution meter (COULTER N4 made from Department Machine of a Day mold). Moreover, the specific surface area of a titanium dioxide makes nitrogen gas adsorb. It asked by the BET adsorption isotherm. Moreover, TEM The particle size and the content of a titanium dioxide in polyester can be measured.

[0032]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention, this invention is not limited to these examples from the first. In addition, in each example and the example of a comparison, the physical-properties value of polyester was measured as follows.

(1) Intrinsic viscosity (IV) and reduced viscosity phenol / 1, 1, 2, 2 - It measured at the temperature of 30 degrees C using 6/4 mixed solvent (weight ratio) of tetrachloroethane. Reduced viscosity is the concentration of 200mg / 100ml. It measured.

(2) Acid number (AV)

After carrying out the heating dissolution of the polymer at benzyl alcohol, it titrated and asked in NaOH.

(3) The diethylene-glycol content (DEG) polymer was decomposed thermally in the methanol, and it asked with the gas chromatography.

(4) Hue (color-L and -b)

It measured using the color difference meter (Tokyo Denshoku Co., Ltd. make).

[0033] (Example 1) Screw (2-hydroxyethyl) terephthalate They are 1.13 weight ***** and ordinary pressure to the 100 weight sections about the ethylene glycol slurry of the titanium-dioxide ultrafine particle (first [an average of] particle diameter: 25nm, specific-surface-area:70m²/g) of 0.2wt% concentration. It stirred for 5 minutes at 245 degrees C. Subsequently, 55 minutes is required. The pressure of the system of reaction is lowered gradually, carrying out a temperature up to 275 degrees C. It is referred to as 0.1mmHg and is same temperature and pressure further. The polymerization reaction was performed for 108 minutes. The physical-properties value of the obtained polymer is shown in a table.

[0034] (Examples 2-4 and example 1 of a comparison) The polymerization of the polymer was carried out completely like the example 1 except having changed the time amount of the first [an average of] particle diameter of a titanium dioxide, specific surface area, an addition, and a polymerization. The physical-properties value of the obtained polymer is shown in Table 1.

[0035] (Example 2 of a comparison) although it was going to carry out the polymerization of the polymer by the same technique as an example 1 except having changed the first [an average of] particle diameter of a titanium dioxide, specific surface area, and an addition — 300 a part — between — the above — even if it performs a polymerization — polymerization degree — almost — not going up — on the way — it came out and the polymerization was given up.

[0036] (Example 5) Dimethyl terephthalate They are 24.7 weight ***** and ordinary pressure to the 100 weight sections, 1, and 4-butylene-glycol 70 weight section about 1 of the titanium-dioxide ultrafine particle (first [an average of] particle diameter: 25nm, specific-surface-area:70m²/g) of 0.2wt% concentration, and 4-butylene-glycol slurry. Churning is started at 150 degrees C and it is temperature. The methanol which carries out a byproduction was distilled off making it go up to 210 degrees C. The distilled amount of methanols exceeded 90% of the theoretical value after 90 minutes. Subsequently, 40 minutes is required and it is temperature. From 220 degrees C The pressure of the system of reaction is lowered gradually, carrying out a temperature up to 250 degrees C. It was referred to as 0.1mmHg and the polymerization reaction was further performed for 80 minutes with same temperature and pressure. The physical-properties value of the obtained polymer is shown in Table 2.

[0037] (Example 3 of a comparison) It is the titanium dioxide (first [an average of] particle diameter: 200nm) of 0.2wt% concentration to the dimethyl terephthalate 100 weight section, 1, and 4-butylene-glycol 70 weight section. Specific surface area: They are 74.2 weight ***** and ordinary pressure about 1 of 8m²/g, and 4-butylene-glycol slurry. Churning is started at 150 degrees C, for 90 minutes is required after that, and it is temperature. The methanol which carries out a byproduction was distilled off making it go up to 210 degrees C. Subsequently, 40 minutes is required and it is temperature. From 220 degrees C The pressure of the system of reaction is lowered gradually, carrying out a temperature up to 250 degrees C. It is referred to as 0.1mmHg and is same temperature and pressure further. The polymerization reaction was performed for 270 minutes. The physical-properties value of the obtained polymer is shown in Table 2.

[0038] (Example 6) 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid dimethyl They are 19.7 weight ***** and ordinary pressure to the 100 weight sections and the ethylene glycol 56 weight section about the ethylene glycol slurry of the titanium-dioxide ultrafine particle (first [an average of] particle diameter: 25nm, specific-surface-area:70m²/g) of 0.2wt% concentration. Churning is started at 150 degrees C and it is temperature. The methanol which carries out a

byproduction was distilled off making it go up to 220 degrees C. The distilled amount of methanols exceeded 90% of the theoretical value after 120 minutes. Subsequently, 40 minutes is required and it is temperature. From 235 degrees C The pressure of the system of reaction is lowered gradually, carrying out a temperature up to 285 degrees C. It was referred to as 0.1mmHg and the polymerization reaction was further performed for 85 minutes with same temperature and pressure. The physical-properties value of the obtained polymer is shown in Table 3. [0039] (Example 4 of a comparison) 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid dimethyl The 100 weight sections, It is the titanium dioxide (first [an average of] particle diameter: 200nm) of 0.2wt% concentration to the ethylene glycol 56 weight section. Specific surface area: They are 59.0 weight ***** and ordinary pressure about the ethylene glycol slurry of 8m2/g. Churning is started at 150 degrees C and it is after that. For 120 minutes is required and it is temperature. The methanol which carries out a byproduction was distilled off making it go up to 220 degrees C. subsequently, 40 minutes — requiring — temperature From 235 degrees C while carrying out a temperature up to 285 degrees C — the pressure of the system of reaction — gradually — lowering — 0.1mmHg(s) ** — carrying out — further — same temperature and pressure The polymerization reaction was performed for 270 minutes. The physical-properties value of the obtained polymer is shown in Table 3.

[0040]

[Table 1]

	二酸化チタン			重縮合		ポリエステル				
	添加量 (ppm)	粒子径 (nm)	比表面積 (m ² /g)	温度 (°C)	時間 (分)	IV (dl/g)	AV (eq/T)	DEG (mol%)	color- L	color- b
実施例 1	30	25	70	275	108	0.65	7	1.8	62.9	6.3
実施例 2	500	25	70	275	75	0.63	10	1.9	61.2	7.5
実施例 3	500	50	30	275	119	0.65	9	1.8	63.5	6.8
実施例 4	1500	50	30	275	85	0.65	11	2.5	63.0	7.2
比較例 1	1500	200	8	275	270	0.45	24	2.3	67.5	11.7
比較例 2	1500	300	5	275	—	—	—	—	—	—

[0041]

[Table 2]

	二酸化チタン 添加量 (ppm)	粒子径 (nm)	比表面積 (m ² /g)	重縮合 温度(°C)	重縮合 時間(分)	還元粘度 (dl/g)
実施例 5	500	25	70	250	80	0.93
比較例 3	1500	200	8	250	270	0.53

[0042]

[Table 3]

	二酸化チタン 添加量 (ppm)	粒子径 (nm)	比表面積 (m ² /g)	重縮合 温度(°C)	重縮合 時間(分)	IV (dl/g)
実施例 6	500	25	70	285	85	0.63
比較例 4	1500	200	8	285	270	0.37

[0043]

[Effect of the Invention] According to this invention, the polyester manufactured by the manufacture approach of polyester and this approach using the new polyester polymerization catalyst and it which have the catalytic activity which is equal to an antimony compound except an antimony compound is offered. The application to various moldingses, such as the fiber for garments, fiber for industrial materials, various films, a sheet, a bottle, and engineering plastics, and a coating, adhesives, etc. is possible for the polyester of this invention.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-119383

(P2000-119383A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000.4.25)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターミナル* (参考)

C 0 8 G 63/85

C 0 8 G 63/85

4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-288364

(22) 出願日 平成10年10月9日 (1998.10.9)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 中嶋 孝宏

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 浅井 治夫

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 形舞 祥一

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル重合触媒、ポリエステル製造方法およびポリエステル

(57) 【要約】

【課題】 アンチモン化合物以外で、アンチモン化合物に匹敵する触媒活性を有する新規のポリエステル重合、これを用いるポリエステルの製造方法およびこの方法により製造されるポリエステルを提供する。

【解決手段】 ポリエステル、好ましくはポリアルキレンテレフタレートを製造するに際し、重合触媒として、平均一次粒子径が100nm以下、もしくは比表面積が10m²/g以上である二酸化チタンの超微粒子を使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 二酸化チタンのポリエステル重合触媒において、二酸化チタンの平均一次粒子径が 100nm以下であることを特徴とするポリエステル重合触媒。

【請求項2】 二酸化チタンのポリエステル重合触媒において、二酸化チタンの比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とするポリエステル重合触媒。

【請求項3】 ポリエステルの重合において、請求項1のポリエステル重合触媒を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法。

【請求項4】 ポリエステルの重合において、請求項2のポリエステル重合触媒を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法。

【請求項5】 平均一次粒子径が 100nm以下の二酸化チタンを含有することを特徴とするポリエステル。

【請求項6】 比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上の二酸化チタンを含有することを特徴とするポリエステル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリエステルの重合触媒、ポリエステルの製造方法およびポリエステルに関するものであり、さらに詳しくは、アンチモン化合物を用いずに、平均一次粒子径が 100nm以下、もしくは比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上の二酸化チタンであるポリエステル重合触媒、該触媒を用いるポリエステルの製造方法、および平均一次粒子径が 100nm以下、もしくは比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上の二酸化チタンを含有するポリエステルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（以下、PET と略す）は、機械的特性および化学的特性に優れており、多用途への応用、例えば、衣料用や産業資材用の繊維、包装用や磁気テープ用などの各種フィルムやシート、ボトルやエンジニアリングプラスチックなどの成形物への応用がなされている。

【0003】 PET は、工業的にはテレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル化もしくはエステル交換によってビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートを製造し、これを高温、真空中で触媒を用いて重合することで得られる。重合時に用いられる触媒としては、三酸化アンチモンが広く用いられている。三酸化アンチモンは、安価で、かつ優れた触媒活性をもつ触媒であるが、重合時に金属アンチモンが析出するため、PET に黒ずみや異物が発生するという問題を有している。また、最近環境面からアンチモンの安全性に対する問題が指摘されている。このような経緯で、アンチモンを含まないポリエステルが望まれている。

【0004】 重合触媒として、三酸化アンチモンを用いて、かつ PETの黒ずみや異物の発生を抑制する試みが行

われている。例えば、特許第2666502号においては、重合触媒として三酸化アンチモンとビスマスおよびセレンの化合物を用いることで、PET 中の黒色異物の生成を抑制している。また、特開平9-291141号においては、重合触媒としてナトリウムおよび鉄の酸化物を含有する三酸化アンチモンを用いると、金属アンチモンの析出が抑制されることを述べている。ところが、これらの重合触媒では、結局アンチモンを含まないポリエステルという目的は達成できない。

【0005】 一方、繊維用ポリエステルの艶消し剤や白色顔料などとして通常用いられる二酸化チタンを重縮合触媒として使用する試みが公知である。例えば、ドイツ国特許第947517号によると、二酸化チタンは重縮合触媒としては活性が低く、これを用いて重合を行った場合かなりの長時間を要してしまい実用には向かない。これとは逆に、米国特許第2906737号および特開昭50-156595号では、艶消し剤や顔料として使用される二酸化チタンを用いると触媒を添加しなくてもポリエステルが得られることが述べられている。ところが、本発明の筆者らが同条件で重合を試みたところ、長時間重合を行っても重合度はほとんど上昇せず、上記の二酸化チタンを触媒として用いる方法は実用には向かないことが判明した。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、アンチモン化合物以外で、アンチモン化合物に匹敵する触媒活性を有する新規のポリエステル重合触媒、この重合触媒を用いたポリエステルの製造方法及びこの方法により製造されたポリエステルの提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の筆者らは、上記課題の解決を目指して鋭意検討を重ねた結果、二酸化チタンは通常ポリエステルの重縮合触媒としては活性が低い、二酸化チタンを超微粒子化すると重縮合触媒として十分な活性を有することを見いだした。

【0008】 すなわち、本発明は、平均一次粒子径が100nm以下の二酸化チタンであるポリエステル重合触媒であり、比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上の二酸化チタンであるポリエステル重合触媒である。また、本発明は、ポリエステルの重合するに際し、平均一次粒子径が 100nm以下の二酸化チタンであるポリエステル重合触媒を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法であり、比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上の二酸化チタンであるポリエステル重合触媒を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法である。また、本発明は、平均一次粒子径が 100nm以下の二酸化チタンを含有することを特徴とするポリエステルであり、比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上の二酸化チタンを含有することを特徴とするポリエステルである。

【0009】

【発明の実施の形態】 本発明の重合触媒は、超微粒子状の二酸化チタンであり、詳しくは、平均一次粒子径が 1

00nm以下、もしくは比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上である超微粒子状の二酸化チタンである。好ましくは、平均一次粒子径が50nm以下もしくは、比表面積が $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上の二酸化チタンである。

【0010】二酸化チタンの平均一次粒子径が100nm以上でありかつ比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下であると、重合触媒として十分な活性を持たない。二酸化チタンの平均一次粒子径が100nm以上であっても比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上であれば、重合触媒として十分な活性を持つ。また、二酸化チタンの平均一次粒子径が小さいものほど、または比表面積が大きいものほど触媒活性は高くなる傾向がある。平均一次粒子径が50nm以下、もしくは比表面積が $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上である二酸化チタンは特に好ましく、ポリエステル重合触媒として十分な活性をもち、同量の三酸化アンチモンに匹敵する触媒活性を有する。

【0011】本発明における二酸化チタンの超微粒子の添加量は、得られるポリエステルに対して1~2000ppmであり、好ましくは10~1000ppmである。添加量が1ppm以下であると十分な触媒能を発揮できず、重合に長時間を要してしまう。添加量が2000ppm以上であると重合時間はかなり短縮されるが、重合したポリエステルの色調が悪くなり、さらに熱安定性も悪くなる。従ってこのポリエステルは成形時などに熱分解を起こしやすくなる欠点を有してしまう。

【0012】本発明で用いる二酸化チタンの超微粒子の製造は以下の方法で行うことができる。一つ目の方法は、通常繊維用ポリエステルの艶消し剤や白色顔料などとして用いられる平均一次粒子径が100nm以上の二酸化チタンを超微粉碎処理することによる方法である。超微粉碎の処理法としては、機械的にミールングすることや超音波を加えることなどが挙げられる。二つ目は、チタンもしくはチタン化合物と酸素を原料として気相法で二酸化チタンの超微粒子をつくる方法である。その他の方法として、チタンアルコキシドの加水分解、ゾルーゲル法、電子ビーム蒸発法、レーザーアブレーション法などいくつかの方法がある。好ましい製造方法は、低凝集性および純度の観点から、超微粉碎処理と気相法である。

【0013】本発明によるポリエステルの製造は、従来公知の方法で行うことができる。例えば、テレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化後、重合する方法、もしくは、テレフタル酸ジメチルなどのテレフタル酸のアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を行った後、重合する方法のいずれの方法でも行うことができる。また、重合の装置は、回分式であっても、連続式であってもよい。

【0014】本発明の触媒は、重合反応のみならずエステル交換反応にも触媒活性を有する。テレフタル酸ジメチルなどのテレフタル酸のアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応は、通常マンガンもしくは亜鉛などのエステル交換触媒の存在下で行われる

が、これらの触媒の代わりに本発明の触媒を用いることもできる。

【0015】本発明の重合触媒の添加時期は、重合反応の開始前が望ましいが、エステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前および反応途中の任意の段階で反応系に添加することもできる。

【0016】本発明の重合触媒の添加方法は、粉末状であってもよいし、エチレングリコールなどの溶媒のスラリー状であってもよく、特に限定されない。本発明の重合触媒は、アンチモン化合物などの他の重合触媒を共存させて用いてもよい。

【0017】本発明に言うポリエステルとは、ジカルボン酸を含む多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から選ばれる一種または二種以上とグリコールを含む多価アルコールから選ばれる一種または二種以上とから成るもの、またはヒドロキシカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から成るもの、または環状エステルから成るものをいう。

【0018】ジカルボン酸としては、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1, 3-シクロブタンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、2, 5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられ、これらのジカルボン酸のうちテレフタル酸およびイソフタル酸が好ましい。

【0019】これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタントトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0020】グリコールとしてはエチレングリコール、

1、2-プロピレングリコール、1、3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1、2-ブチレングリコール、1、3-ブチレングリコール、2、3-ブチレングリコール、1、4-ブチレングリコール、1、5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1、6-ヘキサジオール、1、2-シクロヘキサジオール、1、3-シクロヘキサジオール、1、4-シクロヘキサジオール、1、2-シクロヘキサジメタノール、1、3-シクロヘキサジメタノール、1、4-シクロヘキサジメタノール、1、10-デカメチレングリコール、1、12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4、4'-ジヒドロキシビスフェノール、1、4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1、4-ビス(β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1、2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2、5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられ、これらのグリコールのうちエチレングリコールおよび1、4-ブチレングリコールが好ましい。

【0021】これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

【0022】ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0023】環状エステルとしては、ε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、β-メチル-β-ピロピオラクトン、δ-バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。

【0024】多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。

【0025】本発明のポリエステルは、主たる繰返し単位がアルキレンテレフタレートからなるポリエステルが好ましい。ここで言う主たる繰返し単位がアルキレンテレフタレートからなるポリエステルとは、主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体、主たるグリコール成分がアルキレングリコールからなる

ものである。ここで言うアルキレングリコールは、分子鎖中に置換基や脂環構造を含んでいても良い。

【0026】酸成分として蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1、3-シクロブタンジカルボン酸、1、3-シクロペンタンジカルボン酸、1、2-シクロヘキサジカルボン酸、1、3-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、2、5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1、3-ナフタレンジカルボン酸、1、4-ナフタレンジカルボン酸、1、5-ナフタレンジカルボン酸、2、6-ナフタレンジカルボン酸、2、7-ナフタレンジカルボン酸、4、4'-ビフェニルジカルボン酸、4、4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4、4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1、2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタントトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3、4、3'、4'-ビフェニルテトラカルボン酸などに例示される多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体などを共重合成分として含むことができる。また、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサカルボン酸などに例示されるヒドロキシカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を含むこともできる。また、ε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、β-メチル-β-ピロピオラクトン、δ-バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどに例示される環状エステルを含むこともできる。

【0027】主たるグリコール成分のアルキレングリコールとしては、1、2-プロピレングリコール、1、3-プロピレングリコール、トリエチレングリコール、1、2-ブチレングリコール、1、3-ブチレングリコール、2、3-ブチレングリコール、1、4-ブチレングリコール、1、5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1、6-ヘキサジオール、1、2-シクロヘキサジオール、1、3-シクロヘキサジオール、1、4-シクロヘキサジオール、1、2-シクロヘキサジメタノール、1、3-シクロヘキサジメタ

ノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジエタノール、1, 10-デカメチレングリコール、1, 12-ドデカンジオール等があげられる。これらは同時に2種以上を使用しても良い。また、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノ、4, 4'-ジヒドロキシビスフェノール、1, 4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2, 5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコール、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどに例示される多価アルコール等を含むことができる。

【0028】本発明のポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート)、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、およびこれらの共重合体が特に好ましく、これらのうちポリエチレンテレフタレートがさらに好ましい。

【0029】本発明のポリエステル中には他の任意の重合体や安定剤、酸化防止剤、制電剤、染色性改良剤、染料、顔料、艶消剤、蛍光増白剤、その他の添加剤が含まれていてもよい。

【0030】本発明で用いる重合触媒は、二酸化チタンであるにも関わらずポリエステルの重合触媒として十分な活性をもつ。二酸化チタンは通常ポリエステルの重合触媒としては活性が低い、二酸化チタンを超微粒子化すると重合触媒として十分な活性を有する原因は、定かではないが、超微粒子化することで二酸化チタンの表面積が増加し活性部位が増加したことに基づくものと推察される。

【0031】(粒径および比表面積の定義) 本発明で言う二酸化チタンの平均一次粒子径は、レーザー粒度分布計((株)日科機製 COULTER N4 型)を用いて水中で測定した値である。また、二酸化チタンの比表面積は、窒素ガスを吸着させ BET吸着等温式により求めた。また、TEM によりポリエステル中の二酸化チタンの粒径および含有量が測定できる。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが本発明はもとよりこれらの実施例に限定されるものではない。なお、各実施例および比較例においてポリエステル

の物性値は次のようにして測定した。

(1) 固有粘度(IV) および還元粘度
フェノール / 1,1,2,2-テトラクロロエタンの6/4混合溶媒(重量比)を用いて、温度30℃で測定した。還元粘度は濃度200mg/100ml で測定した。

(2) 酸価(AV)
ポリマーをベンジルアルコールに加熱溶解した後、NaOHにて滴定して求めた。

(3) ジエチレングリコール含量(DEG)
ポリマーをメタノール中で加熱分解し、ガスクロマトグラフィーにより求めた。

(4) 色相(color-L および -b)
色差計(東京電色(株)製)を用いて測定した。

【0033】(実施例1) ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート 100重量部に対し0.2wt%濃度の二酸化チタン超微粒子(平均一次粒子径: 25nm、比表面積: 70m²/g)のエチレングリコールスラリーを1.13重量部加え、常圧にて 245℃で5分間攪拌した。次いで55分を要して 275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1mmHgとしてさらに同温同圧で 108分間重合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表に示す。

【0034】(実施例2~4および比較例1) 二酸化チタンの平均一次粒子径、比表面積、および添加量、ならびに重合の時間を変化したこと以外は実施例1と全く同様にしてポリマーを重合した。得られたポリマーの物性値を表1に示す。

【0035】(比較例2) 二酸化チタンの平均一次粒子径、比表面積、および添加量を変化したこと以外は実施例1と同様の手法でポリマーを重合しようとしたが、30分間以上重合を行っても重合度はほとんど上昇せず、途中で重合を断念した。

【0036】(実施例5) テレフタル酸ジメチル 100重量部、1,4-ブチレングリコール70重量部に対し0.2wt%濃度の二酸化チタン超微粒子(平均一次粒子径: 25nm、比表面積: 70m²/g)の1,4-ブチレングリコールスラリーを24.7重量部加え、常圧にて 150℃で攪拌を開始し、温度を 210℃まで上昇させながら、副生するメタノールを留去した。90分後、留出したメタノール量が理論値の90%を越えた。次いで40分を要して温度を 220℃から 250℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1mmHgとしてさらに同温同圧で80分間重合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表2に示す。

【0037】(比較例3) テレフタル酸ジメチル 100重量部、1,4-ブチレングリコール70重量部に対し0.2wt%濃度の二酸化チタン(平均一次粒子径: 200nm、比表面積: 8m²/g)の1,4-ブチレングリコールスラリーを74.2重量部加え、常圧にて 150℃で攪拌を開始し、その後90分間を要して温度を 210℃まで上昇させながら、副生するメタノールを留去した。次いで40分を要して温度を 220℃から 250℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に

に下げて 0.1mmHgとしてさらに同温同圧で 270分間重合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表 2 に示す。

【0038】（実施例 6）2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル 100重量部、エチレングリコール56重量部に 対し0.2wt%濃度の二酸化チタン超微粒子（平均一次粒子径：25nm、比表面積：70m²/g）のエチレングリコールスラリーを19.7重量部加え、常圧にて 150℃で撹拌を開始し、温度を 220℃まで上昇させながら、副生するメタノールを留去した。120分後、留出したメタノール量が理論値の90%を越えた。次いで40分を要して温度を 235℃から 285℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1mmHgとしてさらに同温同圧で85分間重合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表 3 に示す。

【0039】（比較例 4）2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル 100重量部、エチレングリコール56重量部に 対し0.2wt%濃度の二酸化チタン（平均一次粒子径：200nm、比表面積：8m²/g）のエチレングリコールスラリーを59.0重量部加え、常圧にて 150℃で撹拌を開始し、その後 120分間を要して温度を 220℃まで上昇させながら、副生するメタノールを留去した。次いで40分を要して温度を 235℃から 285℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1mmHgとしてさらに同温同圧で 270分間重合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表 3 に示す。

【0040】

【表 1】

	二酸化チタン			重縮合		ポリエステル				
	添加量 (ppm)	粒子径 (nm)	比表面積 (m ² /g)	温度 (℃)	時間 (分)	IV (dl/g)	AV (eq/T)	DEG (mol%)	color-L	color-b
実施例 1	30	25	70	275	108	0.65	7	1.8	62.9	6.3
実施例 2	500	25	70	275	75	0.63	10	1.9	61.2	7.5
実施例 3	500	50	30	275	119	0.65	9	1.8	63.5	6.8
実施例 4	1500	50	30	275	85	0.65	11	2.5	63.0	7.2
比較例 1	1500	200	8	275	270	0.45	24	2.3	67.5	11.7
比較例 2	1500	300	5	275	-	-	-	-	-	-

【0041】

【表 2】

	二酸化チタン 添加量 (ppm)	粒子径 (nm)	比表面積 (m ² /g)	重縮合 温度(℃)	重縮合 時間(分)	還元粘度 (dl/g)
実施例 5	500	25	70	250	80	0.93
比較例 3	1500	200	8	250	270	0.53

【0042】

【表 3】

	二酸化チタン 添加量 (ppm)	粒子径 (nm)	比表面積 (m ² /g)	重縮合 温度(℃)	重縮合 時間(分)	IV (dl/g)
実施例 6	500	25	70	285	85	0.63
比較例 4	1500	200	8	285	270	0.37

【0043】

【発明の効果】本発明によれば、アンチモン化合物以外で、アンチモン化合物に匹敵する触媒活性を有する新規のポリエステル重合触媒、それを用いたポリエステルの製造方法および本方法により製造されたポリエステルが

提供される。本発明のポリエステルは、衣料用繊維、産業資材用繊維、各種フィルム、シート、ボトルやエンジニアリングプラスチックなどの各種成形物、および塗料や接着剤などへの応用が可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 田口 祐朗

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4J029 AA02 AA03 AA05 AB01 AB04
AB07 AC01 AC02 AD01 AD02
AD10 AE01 AE02 AE03 AE11
AE13 BA03 BA04 BA05 BA08
BD07A CB06A CC06A JA091
JD05 JF321 KB05

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.